Qualifizierte Probennahme in Altlasten

Inhaltsverzeichnis:

Vorwort **5**

Ermitteln: Probenahme, Messung, Schätzung **7**

Ermitteln: Beurteilen, Bewerten, Schätzen **9**

Folgerungen **11**

Anhang **13**

1 Literaturverzeichnis **13**

Vorwort

Stoffdaten haben im Umweltbereich für den Vollzug aus Gesetzgebung und die wirtschaftliche Entwicklung große Bedeutung, weshalb sie möglichst genau und wirklichkeitsgetreu die Tatbestände wiedergeben sollen (s. Abb. 1). Die gesuchten Stoffmerkmale werden quantitativ über chemische Analysen gemessen, und ihre wahren Werte über Wahrscheinlichkeitsverteilungen (s. DIN 55350, T. 24) nach Stichproben geschätzt. Infolge der realen Nicht-Gleichverteilung der Merkmale (Belastungen) in der Bezugsmasse, besonders in Entsorgungs-, Verwertungs- und Altlastensystemen, und wegen der Verfälschung der Abbildtreue (Repräsentativität) durch die Stichprobennahme und des ihr folgenden Masseaufbereitens von der Urprobe bis zum eigentlichen Messen, ergeben sich hinsichtlich des Aussagewertes besondere Unsicherheitsaspekte.

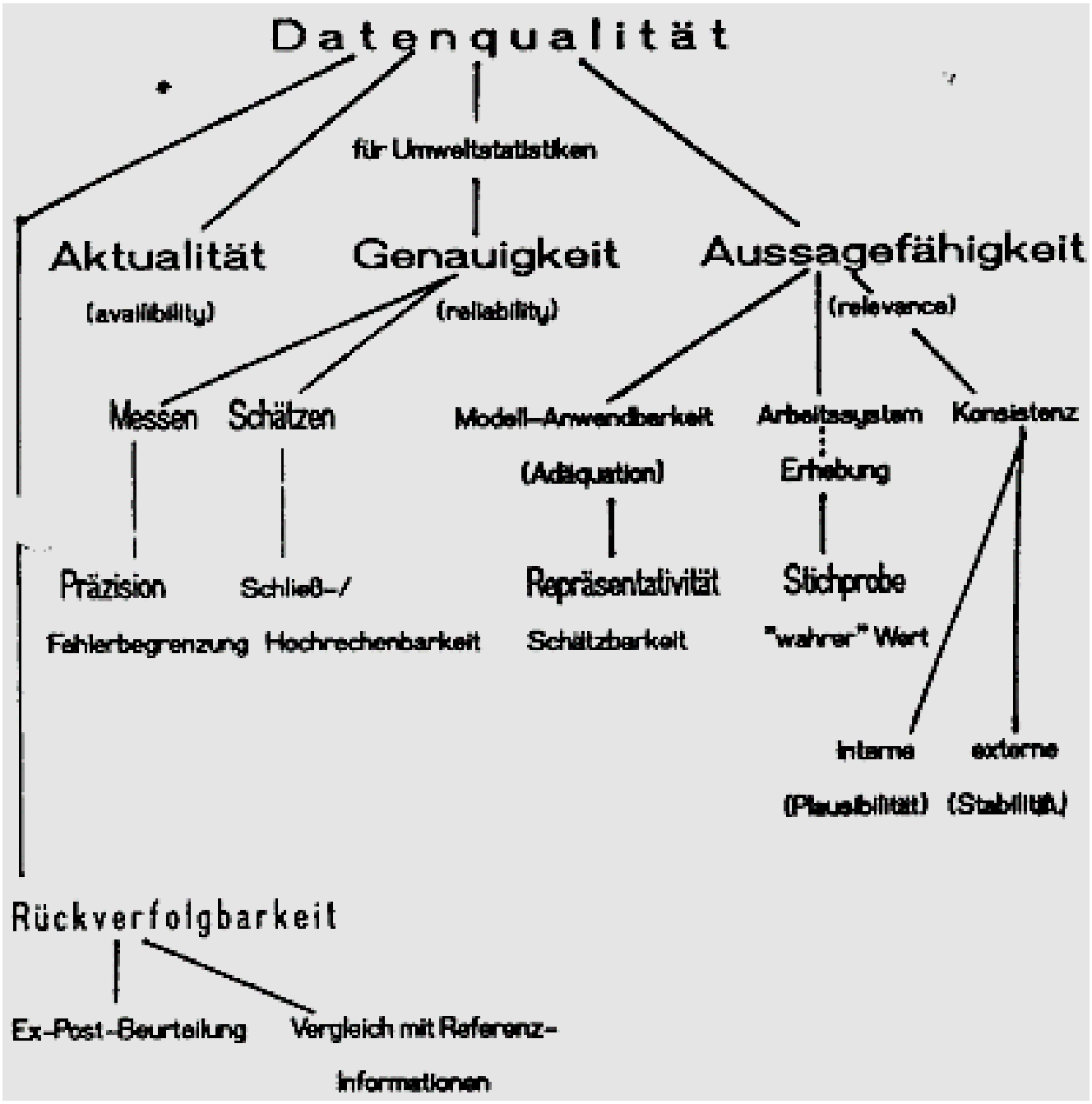

Abbildung 1 : Kriterien für Stoff-Daten-Qualität, Einordnung der chemischen Analyseergebnisse in die Stichprobe

Ermitteln: Probenahme, Messung, Schätzung

Im Umweltbereich werden durch chemische Analysen hauptsächlich Nebenbestandteile und Spuren (s. DIN 32630) gemessen, wobei die Größe der Probenmasse im Mikro- bis Makrobereich (von Bruchteilen eines Gramms) liegt. Dadurch wird das Masseverhältnis von der Bezugsmasse zur Probenmasse sehr groß und die Abbildtreue zur Analysenmasse schlecht einhaltbar, weil - besonders in gesammelten Abfall- und Recyclingmassen - die originären Stückabmessungen relativ groß (bis zu 1 dm) und die Merkmalsträger außerordentlich ungleich, ja zum Teil selten „verteilt" sind. Oft liegen die Elemente in Verbindungsform oder -art vor und müssen erst verfahrens- bzw. messtechnisch, d.h. fehlerbehaftet, herausgelöst werden. Systematische Kornverteilungsverzerrungen treten verfahrenstechnisch durch Schranken, z.B. durch zerkleinern mit Sieben (z.B. Shreddern von Alt-Pkw) und bei der Datenauswertung durch Grenzwertsetzungen, auf. So zeigt sich eine besondere relative Datenhäufung beim Ermitteln von PCB-Belastungen in der Shredder-Leichtfraktion in der Klasse unterhalb des vorgegebenen Grenzwertes.

Für eine hohe Aussagesicherheit verlangt die Spurensuche (theoretisch) eine große Probenmasse. Diese müsste so gut stochastisch „homogenisiert" sein, dass das gesuchte Material abbildgetreu in die Analysenmasse gelangen kann. Die Anfangsbedingungen obiger Realsysteme gestatten jedoch kaum einen solch idealen „feinkörnigen" Zustand. Da die meisten Probenahmeverfahren über Vereinen, Vierteln usw. die jeweilige Masse mehrstufig vor einem genügenden Mischen reduzieren, geht die Repräsentativität zwangsläufig verloren. Bei hoher Bearbeitungsintensität wird ein Verdacht auf Abbildverfälschung verstärkt, denn sie kann eine wesentliche Änderung des (originären) Streuungsmaßes bewirken. Ein Lösen des Stoffmerkmals, z.B. PCB-Belastung aus einer Analysenmasse, nivelliert die Streuung durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Analyseflüssigkeit. Sie repräsentiert damit im Allgemeinen nur einen Mittelwert hiervon.

Messen und Schätzen ist immer (DIN 55350, T. 12/13) unsicher, d.h. es gibt nur einen Wertebereich, innerhalb dessen der wahre Wert vernünftigerweise zugewiesen werden kann (DIN 1319-3). In der genormten Methode zum Kalibrieren (DIN 32645) wird ein Mindestprobenumfang von 10 und zum Feststellen der Präzision ein höherer verlangt. Das Bestimmen mit definierter relativer Ergebnisunsicherheit (z.B. aus Normalverteilung) erfordert zudem eine geeignete (störfreie) Matrix der Stoffmasse. Für die Vergleichspräzision (oder -grenze) soll identisches Untersuchungsmaterial bei den unterschiedlichen Labors (DIN 1319-1, DIN ISO 5725) eingesetzt werden, was aber aus obigem heterogenen Ausgangsstoff praktisch nicht oder nur fehlerhaft herstellbar ist. Der richtige, dem Wahren nahekommender Wert (DIN 38402-41) kann, insbesondere bei einer Anwendung außerhalb des genormten Bereiches, daher nicht durch deren gemeinsamen Mittelwert erschlossen werden. Ausreißer können aus singulären Irregularitäten des „Ident"-Merkmals herrühren und sind nur eliminierbar, wenn dies nachweis- und ausreichend begründbar nicht der Fall ist (DIN 38402-42). In der Europäischen Kommission bemüht man sich um geeignete Referenzmaterialien.

Messwerte aus der chemischen Analyse entsprechen somit dem Verfahrensergebnis der Probennahme und -aufarbeitung. Ihm ordnet man einen Probenahmefehler zu, der gegenüber dem (bekannten) Messfehler erfahrungsgemäß groß sein sollte. Z.B. wird für Klärschlamm der Anteil an der empirischen Gesamtstandardabweichung der Blei- mit 94 %, der Cadmiumkonzentration mit 98 % angegeben (Osberghaus in Stoeppler, 1994, S. 50, Tab. 2). In anderen Quellen wird ein noch höherer Anteil zitiert. Ob überhaupt von den Messdaten auf die originäre Streuung in der Bezugsmasse geschlossen werden kann, hängt wesentlich ab von Faktoren wie vom Stichprobenumfang, von der Raster- oder Probenahmedichte, von der Beurteilung von sogenannten Ausreißern usw., d.h. von der Schätzqualität auf „Richtigkeit" der Daten. Durch Simulationen konnte man einen Einfluss der Trefferquote von Probenahmen feststellen. So rückt die fachliche Qualifikation des Bewertens der Daten und Prüfen der „rechnerischen" Verteilfunktion bzw. des Modells, nach dem sich das Merkmal in der Bezugsmasse (statistische Grundgesamtheit) tatsächlich verteilen kann, an eine Stelle vor dem Schätzen und einflussgemäß vor das „reine" Messen einzelner Werte.

Zu einem eklatanten minimieren der Stichprobenzahl aus der Bezugsmasse und direkter Analysen daraus führen wirtschaftliche Zwänge. Daher muss man frühzeitig über deren Verantwortbarkeit und Probenahmestrategie entscheiden. Welchen Zwecken sollen die Daten dienen? Universell? Einem Feststellen eines Mittelwertes und Streuung mit zulässiger Aussageunsicherheit oder einem konkreten Tatbestand z.B. einer Gefährdung aus einem (wahrscheinlichen) Maximalwert für ein recyceltes Produkt oder Gesundheitsschädigung? Die Fragen zielen dabei immer auf den Repräsentativitätsgrad der Wahrscheinlichkeitsaussage, der Abbildtreue der Wirklichkeit. Seltene Ereignisse können bei der Existenz von (engen) Grenzwertschranken ausschlaggebend sein.

Zwei aus der Urprobenmasse entstammende Messwerte geben eine Differenz vor, aus der man bei Punktlasten am Ende der Spannweite eine Streuung errechnen kann. Ist diese klein, so liegt scheinbar nahe, deren Mittelwert als „richtig" zu vermuten. Andererseits soll der zentrale Grenzwertsatz der Statistik allgemein gelten, wonach der Mittelwert erst mit höherer Probenzahl dem „wahren" Wert (Erwartungswert) zustrebt. Die Realität zeigt jedoch - wie oben erwähnt und für Schätzungen bedeutsam -, dass symmetrische zentrale Verteilungen höchstens angenähert vorliegen. Oft werden Abweichungen davon ignoriert oder als vernachlässigbar angesehen. Denn Normalverteilungen sind das Grundgerüst statistischer Auswertungen von Messdaten, von freien Schätzungen zum „wahren" Wert und von Qualitätskontrollen. Ein Nachprüfen der Beurteilung und Berechtigung der Bewertung und Hochrechenbarkeit auf größere Massen ist derzeit meist unmöglich, weil ausreichende Probenahmeprotokolle, den Messprotokollen hinreichend genaue Angaben über den Datenbezug, über originäre Ausreißerdaten oder Dokumentationen über deren Elimination fehlen.

Ermitteln: Beurteilen, Bewerten, Schätzen

Zum tatbestandsnahen Beurteilen und Bewerten gehört die Stimmigkeit (Widerspruchsfreiheit) unterschiedlicher Informationen über die zu analysierende Masse. Erst sie ermöglicht ein begründbares Schätzen von den Messdaten auf die Bezugsmasse. Da in öffentlichen Ausschreibungen selten qualifizierte Probennahmen gefordert werden, kann man von einer „programmierten" Nachrangigkeit sprechen. Die Sicherung der Qualität von Umweltlaboratorien durch die Landesbehörden und Akkreditierungssysteme berücksichtigt nicht eine diesbezüglich notwendige Datenqualität. Ein Sachverständiger muss (vgl. § 31 Abs. 6 LAbfGNW) derzeit nicht das Sachgebiet „Probenahme, Bewertung von Messdaten" nachweisen. Es reicht, Probenahmevorschriften, deren Ursprung Jahrzehnte zurückliegt und die für Primärstoffe entworfen wurden, einzuhalten: Stichproben sind masse- und korngrößenbezogen zu entnehmen. Eine Angabe zur Mess- oder Bestimmungunsicherheit, wie normgemäß zu einem vollständigen Stoffdatum notwendig, darf fehlen. Dabei gestattet bereits eine verteilungsunabhängige Rangreihendarstellung, Irregularitäten und reale Streuungen zu erkennen, wenn sie z.B. Ausreißer mit enthält.

Die stofflich orientierte Bestimmung- und Nachweisverordnung der Gesetzgeber bzw. Regierungen orientieren sich an einer Typisierbarkeit aufgrund von Produktionsverfahren und einer augenscheinlichen „Stoffidentität". Ein Typ bedingt eben kontrollierte Engbandigkeit von Merkmalsverteilungen. Die Eigenkontrolle von Entsorgungsbetrieben soll diese über eine Zertifizierung sichern. Hierzu wären Probenahmevorrichtungen an Anlagen und qualifiziertes Fachpersonal erforderlich. Sie sind (derzeit) kein Betriebsbestandteil. Aufgrund von zahlreichen Messergebnissen (PCB) an Shredder-Rückständen aus Alt-Pkws und Mischschrotten - auch mit Varianzen-Inhomogenitäten - scheint man eher von einer Typisierbarkeit entfernt zu sein. Die mit erheblichen Unsicherheiten behafteten Streuungen innerhalb eines Betriebes und von Betrieb zu Betrieb schwanken beträchtlich. Im Übrigen bleibt zweifelhaft, ob man Aussonderungseffekte vermuteter Belastungsquellen wegen mangelhafter Beprobung genügend „messen", quantifizieren kann. Zahlengläubigkeit könnte schnell zur Interpretationsfalle werden. Sinngemäß gilt dies auch für Schnelltestverfahren, die offensichtlich nur zur Einengung von ja / nein und Größenordnungen taugen.

Wenn man die spärlichen Angaben zu Spannweiten oder Max-Min-Wert-Verhältnissen (Toleranzen) anschaut, streuen selbst Klärschlämme und Flusssedimente mehr als definierte Produktionsabfälle (bzw. Recyclate), wobei Max-Min-Werte bei mehreren Merkmalen zeit-ortsbezogen nicht gleich sind. Bei Kompost und Humus kann man davon ausgehen, dass die Stoffgüte für jede abgepackte Einheit von z.B. 25 kg nicht innerhalb des vorgegebenen attestierten Qualitätsbereichs gewährleistet ist. Die nur sporadisch vorgenommene und analysierte Eigenkontrollstichprobe wie auch die Höhe der zugelassenen Grenzwerte lehren, welche Streubreite „erlaubt" ist. Außerordentlich gewagt scheint es, bei (erfahrungs- oder vermutungsgemäß) stark streuenden Belastungen heterogener Abfälle zur Verwertung aus wenigen Einzelmesswerten schon auf Unterlassen von qualitätssichernden Maßnahmen schließen zu können. Bereits bei der Hausmüllanalyse 1980 von ARGUS konnte keine Hintergrund- oder Mittelbelastung von Hg ermittelt werden. Punktlasten waren wegen des Einbringens von Thermometern plausibel. In gleicher Weise beweisen 1995 die Messwerte von Hg im Abgas von Verbrennungsanlagen im Vergleich von Einzel- zu kontinuierlichen Messungen diesen Tatbestand.

Folgerungen

Bei Sammelmassen im Abfall- und Stoffverwertungsbereich ist die Verteilung von Stoffmerkmalen (Schadstoffen) oft unbekannt und derart instabil, dass ein (unmittelbares) Übertragen von Mittelwerten und Streuungen auf die originäre Bezugsmasse, berechnet aus nur wenigen Stichproben und Einzelmesswerten, unangebracht erscheint. Hier müssen durch intensives Prüfen der Tatbestände, Beurteilen der Realitätsgegebenheiten Voraussetzungen für ein begründbares Schätzen auf Richtigkeit bzw. „wahre" Werte geschaffen werden. Dieses setzt fachlich qualifiziertes Wissen und Erfahrung voraus, das nicht unmittelbar aus der eines chemischen Analytikers ableitbar ist.

Die Datenqualität ist wegen der zumeist fehlenden Rückverfolgbarkeit und nur lückenhaften Basis für eine universelle und vertrauensgemäße Anwendung unzureichend. Für behördliche Überprüfungen und Entscheidungen gemäß stoffbezogener Vorgaben kann nur hilfsweise auf (einzelne) Analysenwerte zurückgegriffen werden unter der Vermutung, dass ein zertifiziertes Organ (Labor) sowohl für korrektes Messen als auch Schätzen bürgt. Die Berechtigung hierzu ist aber derzeit wegen Fehlens des Nachweises entsprechender Qualifikation und ungenügender Dokumentationen nicht nachprüfbar. Die vorgefundenen Daten zeugen vielmehr davon, dass die wirklichen Streuungen erheblich sind und von daher die Sicherheitsabstände zu Grenzwerten groß sein müssten. Dies setzt aber Größenkonventionen voraus, was bekanntlich Schwierigkeiten bereiten kann.

Anhang

1 Literaturverzeichnis

[1] DANZER, K.: Chem. Anal. [Warschau], 40, S. 429 ff. (1995); GIT Fachz. Lab. 39, 1019 ff. [1995]

[2] EINAX, J., J. Kraft, D. Truckenbrodt: GIT Fachz. Lab. 40, 33 ff. [1996]

[3] KRATOCHVIL, B., CH.E. GOEWE, J:K: TAYLOR: Anl. chemistry , 5, 253-257 [1986]

[4] LAME, F. P. J., L.R. DEFIZE: Environ. Sci. And Techn., 27, 2035-3044 [1993] 10

[5] NOTHBAUM, N., R.W.SCHOLZ, TH. W. MAY: Probenplanung und Datenanalyse bei kontaminierten Böden, E. Schmidt, Berlin-Bielefeld-München [1994]

[6] OSBERGHAUS, U.: Abfall in: Stoeppler, Markus: Probenahme und Aufschluss. Basis der Spurenanalytik, Springer, Berlin [1994]

[7] QUEVAUVILLER, P. (Hrsg.): Quality Assurance in Environmental Monitoring, VCH, Weinheim [1995]

[8] RABICH, A.: Zum Begriff der Bestimmungs-Unsicherheit in der Kreislaufwirtschaft, in: 2. Tagung des Arbeitskreises „Probenahme", Bergakademie Freising [25./26.10.1996]

[9] RUMP, H. H., B. SCHOLZ: Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten, VCH, Weinheim [1995}

[10] STANGE, K.: CIT 35, 580-582 [1963] 8

[11] WILLIAMS, A.: Accred. Qual. Assur. 1, 1, 14-17 [1996]

[12] BIDLINGMAIER, W., H. KREFT: Ergebnisbericht Ringversuch 1995, Analyse von Kompost, Universität GHS Essen [1996]